

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2003年7月10日(10.07.2003)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 03/055804 A1

- (51) 国际分类号⁷: C01F 11/18 (74) 代理人: 北京市柳沈律师事务所(LIU, SHEN & ASSOCIATES); 中国北京市朝阳区北辰东路8号汇宾大厦A0601, Beijing 100101 (CN)。
- (21) 国际申请号: PCT/CN02/00949 (81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT(+UM), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ(+UM), DE(+UM), DK(+UM), DM, DZ, EC, EE(+UM), ES, FI(+UM), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK(+UM), SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW
- (22) 国际申请日: 2002年12月31日(31.12.2002) (84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- (25) 申请语言: 中文 +UM: 专利和实用新型
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
01145312.5 2001年12月31日(31.12.2001) CN
02105383.9 2002年3月1日(01.03.2002) CN
- (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 纳米材料科技有限公司(NANOMATERIALS TECHNOLOGY PTE LTD.) [SG/SG]; 新加坡爱雅拉将街26栋#07-02, Singapore 139944 (SG)。北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人; 及
(75) 发明人/申请人(仅对美国): 陈建峰(CHEN, Jianfeng) [CN/CN]; 王玉红(WANG, Yuhong) [CN/CN]; 沈志刚(SHEN, Zhigang) [CN/CN]; 初广文(CHU, Guangwen) [CN/CN]; 朱万诚(ZHU, Wancheng) [CN/CN]; 中国北京市北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: CALCIUM CARBONATE OF DIFFERENT SHAPES AND THE PREPARING PROCESS THEREOF

(54) 发明名称: 形态碳酸钙及其制备方法

(57) Abstract: This invention relates to calcium carbonate of different shapes including spindle, petal, whisker, needle, flake, ball and fiber. The calcium carbonate of such different shapes has an average particle size in the range of 10 nm - 2.5 μ m. This invention also relates to a process for preparing the said calcium carbonate with a controllable range of average particle size and different shapes. Precipitated powder of calcium carbonate with a desired shape and a controllable average particle size is obtained by carbonizing a suspension of calcium hydroxide and a feed gas containing carbon dioxide on a revolving bed under the gravitational field, and optionally in the presence of a crystal form-controller and/or crystal seeds. The precipitated powder of calcium carbonate obtained by the process according to this invention has a controllable average particle size and a narrow particle distribution. It can be utilized, as desired, in various fields such as rubber, plastics, papermaking, coatings, building materials, inks, paintings, food, medicine, domestic chemical industry, textile and feed.

(57) 摘要

本发明涉及具有不同形态的碳酸钙, 所述碳酸钙的形态包括纺锤形、花瓣形、晶须状、针状、片状、球状、纤维状, 并且这种不同形态的碳酸钙具有平均粒径范围为 10nm - 2.5 μ m。本发明还涉及制备所述具有平均粒径范围可控和不同形态碳酸钙的方法, 通过在旋转床超重力场条件下, 任选地晶形控制剂和/或晶种一起, 将氢氧化钙悬浮液与含二氧化碳的原料气进行碳化反应, 得到具有所需形态和可控平均粒径的沉淀碳酸钙粉体。根据本发明的方法得到的沉淀碳酸钙粉体, 平均粒度大小可控、粒度分布窄, 可以根据需要应用在例如橡胶、塑料、造纸、涂料、建材、油墨、油漆、食品、医药、日用化工、纺织、饲料等的领域中。

WO 03/055804 A1

形态碳酸钙及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种形态碳酸钙的制备方法。具体地，本发明涉及的是制备具有例如晶须状(whisker)、盘状(plate)、纺锤状(spindle)、花瓣状(rosette)、片状(flake)、针状(needle)、纤维状(fibre)等微观形态的超细碳酸钙的方法。本发明还涉及所制得的形态碳酸钙及其用途。

背景技术

10 碳酸钙是一种重要的无机化工产品，广泛应用于橡胶、塑料、造纸、涂料、建材、油墨、食品、医药、日用化工、纺织、饲料等行业。然而，不同的应用领域对碳酸钙粒子的物理、化学性质有不同的要求。特别地， CaCO_3 粒子的形态和粒径大小对其中添加该碳酸钙的物质的性能有很大影响。

例如，在造纸行业中，用得最多并且最普遍的是纺锤形或花瓣形结构的
15 碳酸钙，尤其是花瓣形碳酸钙，它可以减少碳酸钙粒子与粒子之间的团聚而保证纸张具有良好的透气性、亮度、不透明性，同时使得纸张可以变薄而又有良好的造纸网抗磨性能；在用于电子陶瓷中时，要求 CaCO_3 为高纯、微细的球形；而为了增加橡胶、塑料和纸张等的机械性能(例如，增强、增韧、增加体积)和耐热性，通常认为高比表面积(如盘状、片状、针状或者纤维状)
20 的 CaCO_3 是比较合适的。此外，对于晶须状碳酸钙而言，由于其是以单晶形式生长的短纤维，但微观尺寸远比短纤维小的须状微晶体的晶体结构比较完整、机械强度近似于原子间价键力的理论强度，所以在很多应用领域中，晶须状远远超过目前大量使用的粒状填料。同时由于晶须具有长径比大的特殊形貌，因而也是一种力学性能优异的新型复合材料补强添加剂。

25 因此，根据碳酸钙具体应用领域的不同，希望得到具有特定晶型、形态和/或平均粒度的碳酸钙晶体。

近年来，在 CaCO_3 晶型、形态和粒度的控制方面，国内外都进行了大量研究。例如关于纺锤形碳酸钙，在日本公开特许平 5-238730、日本公开特
30 许昭 59-26927、日本公开特许平 1-301510、日本公开特许平 2-243513 中进行过描述，其中描述了通过在常规搅拌釜或鼓泡塔中，通过添加晶形控制剂而制备具有所需形态的碳酸钙的内容。此外，对于例如针状碳酸钙，在 US

5,164,172 中描述了一种在存在针状碳酸钙晶种和磷酸的情况下,通过碳化法,由氢氧化钙悬浮液获得了针状碳酸钙。有关制备各种更细、形态更完整、更容易控制的 CaCO_3 的研究和开发已成为许多先进国家互相竞争的热点,出现了大量的专利技术,例如日本公开特许昭 59-223225、日本公开特许昭 5 62-278123。

此外,现有技术,例如[刘庆峰,晶须碳酸钙的开发,无机盐工业, 2000-03, 32(2): 11-12; Sutton W.H. SPE, 1964, 1203; Scheefler L.F., Reinforced Plastics, 1967, 244; 小島芳行, Journal of Ceramic Society of Japan 1992, 100(9): 1145-1153]中公开了常规的制备晶须状碳酸钙的方法,包括: (a) 用含 Ca^{2+} 10 的水溶性盐例如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与含 CO_3^{2-} 的盐例如 K_2CO_3 混合,控制温度在 90°C , 反应一段时间后,可制得长约 $15\mu\text{m}$, 直径约 $1\mu\text{m}$ 的碳酸钙晶须。虽然在降低反应物的浓度时,晶须长度会有所增加,但同时也会伴随有边长约 $1\mu\text{m}$ 的方解石型结构的立方体碳酸钙生成,而这通常是不希望得到的; (b) 通过控制 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液的加热温度 (750°C)、升温速度、搅拌速度等,能 15 够结晶生成长度 $40\text{-}160\mu\text{m}$ 、直径 $1\text{-}3\mu\text{m}$ 的碳酸钙晶须; (c) 通过将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 之间进行气液反应制备碳酸钙,但是其中需要加入 $1\text{-}2\mu\text{m}$ 的针状碳酸钙晶种和有利于晶须长度方向上生长的磷酸系化合物以得到晶须状碳酸钙; (d) 用碳化法制备晶须碳酸钙是通过将碳酸钙得到的 CaO 加水充分消化, 然后加入到大量的 MgCl_2 中,制得悬浊液;将悬浊液加热至 $80\text{-}85^\circ\text{C}$,以 20 $0.1\text{L}/\text{min}$ 速度通入 CO_2 气体,进行碳化反应;反应终了的沉淀产物经过滤、洗涤、烘干,得到塑料复合用的长度为 $35\text{-}45\mu\text{m}$ 、直径为 $2\text{-}3\mu\text{m}$ 的文石型碳酸钙晶须。此外,例如刘庆峰等人(晶须碳酸钙的开发,《无机盐工业》, 2000, 3(32): 11-12)提到反应持续时间为 180 分钟;而如郭金仪等人(碳酸钙晶须结晶过程的研究,《矿冶工程》, 1999, 19(4): 58-60)所述,通过在反应中加 25 入控制晶型沿单一方向生长的添加剂,制备晶须状碳酸钙的反应需要进行 145 分钟。

到目前为止,制备具有各种形态的轻质碳酸钙(形态碳酸钙)的方法通常包括下列四种:

(1) 液-液相反应,将含有 Ca^{2+} 离子的溶液(例如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 30 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CaCl_2 或 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ 溶液)和含有 CO_3^{2-} 离子的溶液(如 Na_2CO_3 , K_2CO_3 或 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液)反应制备。

(2) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 受热分解。

(3) 无定形 CaCO_3 的重结晶。

(4) 碳化结晶法, 采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 直接反应或加入晶形控制剂后进行反应。

5 按照上述方法, 根据在具体领域中的需要, 研究得到了具有不同晶形、大小和形态的碳酸钙。

在制备碳酸钙以及对碳酸钙进行形态控制方面, 国内外通常采用的是常重力场碳化结晶法(以下称为碳化法), 即在地球重力场下, 采用传统的搅拌釜或鼓泡塔作为碳化反应器, 将二氧化碳通入到盛有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳浊液的碳化
10 釜或塔中进行碳化反应, 同时通常需要加入晶形控制剂或晶种, 以得到具有各种形态的碳酸钙或具有各种形态的超细碳酸钙。

上述常规的制备碳酸钙的方法通常在搅拌釜或鼓泡塔中进行反应, 由于在上述容器中进行反应时气液固相间的传质速率较慢, 微观混合差, 因此反应时间比较长, 而且通过这种碳化法制得的碳酸钙产品通常还存在以下问题:
15 题: (1) 所得到的碳酸钙的形貌不够单一; (2) 粒度分布不够均匀, 粒度分布宽; (3) 粒子质量达不到下游产品行业所要求; (4) 反应时间长。因此, 常规制备碳酸钙的方法以及由常规碳化法制得的碳酸钙产品在上应用上受到了很大限制。

并且, 在现有的制备晶须状碳酸钙的方法中, 所得到的晶须状碳酸钙一般直径比较粗, 平均直径通常介于 $1.0\text{-}3.0\ \mu\text{m}$ 之间, 目前所提到的最小的平均直径也只是达到 $0.5\ \mu\text{m}$; 直径或长径比分布范围较宽; 一般需要进行较长的反应时间; 需要预先加入并不容易得到的碳酸钙晶种(例如上述(c)方法), 或使用大量的添加剂(例如(d)方法)。因此, 根据现有技术的方法制备晶须状
20 碳酸钙时, 为了得到碳酸钙晶种或者回收其中所使用的大量的添加剂, 所以工艺复杂, 反应时间长, 因此使得反应成本高并且很难工业化。

因此, 仍希望得到一种新的能够分别制备具有各种具体形态的碳酸钙的方法, 通过该方法能够快速地进行反应、在反应过程中通过控制反应条件而得到具有所需形态和粒径分布的碳酸钙, 从而能够加快反应、根据需要得到具有所需粒径分布、能够直接应用的产品, 并且希望该方法能够节省反应时
30 间、反应步骤、适于工业化生产且满足环境保护的需要。

在上述公开的情况下, 本发明的发明人意外地发现了能够在超重力条件

下,例如利用超重力旋转(填充)床反应器,通过将氢氧化钙,优选氢氧化钙浆液(悬浮液),与含二氧化碳的反应物,优选含二氧化碳的气体,任选地在加入晶型控制剂和/或晶种的条件下进行碳化反应,可以制备出所需的各种形态碳酸钙,包括晶须状、纺锤形和/或花瓣形、纤维形、片状、针状、球形的微细碳酸钙。

因此,本发明的一个目的是提供一种新的制备碳酸钙的方法。

本发明的另一个目的是提供一种制备具有各种形态的碳酸钙的方法。

本发明的再一个目的是提供一种能够控制所得到的碳酸钙的平均粒径大小的制备形态碳酸钙的方法。

10 本发明的又一个目的是提供由上述方法制得的碳酸钙。

本发明的另一个目的涉及由上述方法制得的碳酸钙的用途。

发明内容

本发明提供了一种制备具有特定形态的碳酸钙的方法,该方法包括在超重力条件下,将氢氧化钙与二氧化碳在 0℃ 至约 90℃ 的温度,进行碳化反应。

在本发明中的“超重力条件”是通过超重力反应器提供的,本发明中所使用的“超重力反应器”包括本领域中通常使用的旋转(填充)床超重力反应器,例如为在中国专利 ZL 95107423.7 中公开的超重力反应器。

在本发明一个优选的方案中,本发明制备形态碳酸钙的方法包括在约 5℃ 至约 85℃ 的温度范围内,优选在晶形控制剂和/或晶种的存在下,将氢氧化钙悬浮液与含二氧化碳的气体在旋转床超重力反应器中进行反应。

根据本发明的方法,当使用旋转床超重力反应器时,超重力反应器中旋转床转子的转速为约 50 至约 5000rpm。在该范围内,本领域普通技术人员能够具体选择转速,以得到所希望的碳酸钙平均粒径的要求。优选,转速为约 100rpm 以上,更优选为约 300rpm 以上,并且通常选择低于约 3000rpm 的转速。如本领域普通人员已知的,当转子越大时,通常转速会越低。

根据本发明的方法,当使用晶形控制剂时,晶形控制剂包括选自下列的至少一种:磷酸及其盐类、硼酸及其盐类、氢氧化物、氯化物、氨水、双氧水或者它们的混合物,优选碱金属、碱土金属或铵的磷酸盐、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐、硼酸盐、硼酸一氢盐、硼酸二氢盐、正硼酸盐、偏硼酸盐、硝酸盐、氢氧化物、氯化物,氨水,硼酸、磷酸、双氧水或者它们的混合物,

更优选 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、硼酸钠、偏硼酸钠、硼酸、磷酸、氢氧化钠、氯化镁、氯化钙、氨水、双氧水或者它们的混合物。

根据本发明的方法，能够制得包括例如晶须状、纺锤形和/或花瓣形、
5 纤维形、片状、针状、球形的碳酸钙。

根据本发明的方法，通过选择合适的工艺参数包括反应温度、旋转床转速、合适的 pH 值、添加晶形控制剂和/或通过加具有所需形态的晶种，能够制备出具有所需形态、控制平均颗粒的粒径分布的碳酸钙。

根据本发明的方法制得的碳酸钙的形态明显优于现有技术产品、平均粒
10 径小于现有技术中根据常规方法制得的碳酸钙。而且根据本发明的方法，能够控制反应例如旋转床的转速、反应温度，得到平均粒径可控并且粒度分布窄的产品。此外，根据本发明采用超重力反应器的方法制备具有所需形态的分布均匀的碳酸钙，能够明显缩短反应时间。

15

附图说明

图 1 是本发明一个实施方案中所使用的简化的反应路线的侧视图。

图 2(a)是根据本发明的方法所得到纺锤形或花瓣形碳酸钙的透射电镜照片。

图 2(b)是根据本发明的方法所得到纤维状碳酸钙的透射电镜照片。

20 图 2(c)是根据本发明的方法所得到球状碳酸钙的透射电镜照片。

图 2(d)是根据本发明的方法所得到片状碳酸钙的透射电镜照片。

图 2(e)是根据本发明的方法所得到针状碳酸钙的透射电镜照片。

图 3 是根据本发明的方法得到的具有图 2(a)形态的超细碳酸钙的 XRD 图。

25 图 4 是根据本发明的一个实施例得到的晶须状碳酸钙透射电镜照片。

图 5 是根据本发明的一个实施例得到的晶须状碳酸钙透射电镜照片。

图 6 是根据本发明的方法制得的晶须状碳酸钙的平均粒径的分布图。

图 7 是根据本发明的方法制得的晶须状碳酸钙的长径比的分布图

30

具体实施方式

本发明提供了一种制备具有特定形态的碳酸钙的方法，该方法包括在旋

转床超重力反应器中，将含氢氧化钙的悬浮液与含二氧化碳的气体在 0℃ 至约 90℃，优选 5℃ 至约 80℃ 的温度下进行反应，其中该反应优选地在晶形控制剂或晶种的存在下进行。

适用于本发明方法中的氢氧化钙反应物通常是氢氧化钙浆液(也称为氢氧化钙的悬浊液)的形式，可以通过常规方法由市售氢氧化钙制得，也可以通过氧化钙经常规消化得到。氧化钙的消化包括将氧化钙与水按合适的灰水比，在搅拌下消化，然后经过除渣以得到氢氧化钙悬浊液。通常，消化的温度对本领域普通技术人员而言通常是已知的，优选至少为约 40℃。在根据本发明所述的方法中，氢氧化钙悬浊液的流量可以根据本发明方法中所采用的旋转床超重力反应器的转速进行选择。具体地，按照本发明所述的方法，氢氧化钙悬浊液的浓度通常为约 5% 至约 12% (重量)，优选为约 5% 至约 8% (重量)，更优选为约 6% 至约 7.5% (重量)。

适用于本发明方法中的二氧化碳气体可以是含有二氧化碳以及与本发明反应物不反应的惰性气体的混合气体，优选其中二氧化碳气体的含量超过 10% (体积)；更优选是二氧化碳气体的含量超过约 50% (体积) 的气体，还更优选是二氧化碳气体的含量超过约 90% (体积) 的气体。

根据本发明的方法，通过选择反应条件，例如反应温度、旋转床超重力反应器的旋转速度等，能够控制所得到的具有不同形态的、平均粒径 10nm 至约 2.5μm 范围内、分布窄的颗粒。在本发明中，“分布窄”如已经知道的，指的是大部分，优选超过 50% 的“颗粒”均在平均粒径的数量级范围内，并且超出所述范围的“颗粒”的个数少。

在本发明中，“粒径或粒度”指的时短径或厚度。

根据本发明的方法，能够得到平均粒度小，例如在约 10nm 至约 2.5μm 范围内的超细碳酸钙。

根据本发明的方法，所得到的晶须状碳酸钙的短径平均直径更细，通常小于 300nm；对于纺锤形或花瓣形碳酸钙而言，平均粒径(短径)优选在约 300nm 至约 2.5μm 范围内，优选为约 600nm 至约 1.5μm；对于纤维状碳酸钙，平均粒径(短径)在约 1nm 至约 100nm 的范围内，长径比(aspect ratio)在 3-50，优选短径在约 10nm 至约 100nm 的范围内，而长径比在 5~30，更优选短径在约 30nm 至约 100nm，长径比在 5~15；对于针状碳酸钙，平均粒径(短径)在约 10nm 至约 1000nm 的范围内，长径比在 5~100，优选短径在约 20nm 至约 500nm 的范围内，而长径比在 10~50，更优选短径在约 20nm 至约 300nm，

长径比在 15~50; 对于片状碳酸钙, 平均粒径(厚度)在约 10nm 至约 500nm 的范围内, 厚度与长度比在 5~100, 优选短径在约 20nm 至约 100nm 的范围内, 而厚度与长度比比在 5~30, 更优选短径在约 20nm 至约 300nm, 长径比在 5~20; 对于球形碳酸钙, 平均粒径(直径)在约 10nm 至约 2000nm 的范围内, 优选在约 20nm 至约 1000nm 的范围内, 更优选短径在约 20nm 至约 500nm。

下面结合附图对本发明进行进一步地说明。

在本发明的一个实施方案中, 能够采用如图 1 所示的反应路线, 将氢氧化钙悬浮液加入带有搅拌器的釜 10 中, 然后通过泵 1、阀门 2、流量计 3 计量进入液体分布器 7; 启动超重力反应器后, 含二氧化碳的气体通过入口 5 进入反应器。在转子(未示出)产生的旋转过程中, 氢氧化钙悬浮液和二氧化碳气体任选地在晶形控制剂或晶种的存在下, 在填料层 8 中进行碳化反应。未反应的气体从气体出口 13 离开超重力反应器, 液体反应混合物通过出口(排料口)9 离开超重力反应器。根据反应进行程度的需要, 可以将通过出口 9 而离开超重力反应器的液体反应混合物引入带有搅拌器的釜 10 中, 然后再次进入超重力反应器中与含二氧化碳的气体进行反应。在反应过程中, 测定反应混合物的 pH 值, 当 pH 值降低到所需值时, 停止反应。通常, 为了得到较高的收率, 希望在达到约 6 至约 10 的 pH 值, 优选约 7 至约 9 的 pH 值时停止反应。

在旋转床超重力反应器中, 液体分布器 7 可以根据需要, 是单孔或多孔的形式。

旋转床超重力反应器中, 填料床 8 中的填料可以包括, 但不限于: 金属材料和非金属材料, 如丝网、多孔板、波纹板、泡沫材料、规整填料。

在本发明中, 氢氧化钙悬浮液的流量可以根据本发明方法中所采用的旋转床超重力反应器的转速来相应选择。通常, 要求反应器中氢氧化钙悬浊液的流量能够保持持续流动即可。例如, 能够选择氢氧化钙悬浊液的流量在约 4L/h 至约 300m³/h 的范围内。例如对于制备晶须状碳酸钙而言, 优选氢氧化钙悬浊液的流量为约 1000 L/h 至约 3000L/h, 优选在约 1500 L/h 至约 2700L/h 的范围内, 更优选在约 1800 L/h 至约 2400L/h 的范围内, 以氢氧化钙完全反应所生成的每千克碳酸钙计。

在本发明方法制备碳酸钙的反应过程中, 气体的流量以标准态的净二氧

化碳计，控制在约 0.01 至约 5 m³/h/kg CaO 或 Ca(OH)₂。例如，对于制备晶须状碳酸钙而言，二氧化碳气体的流量为约 1000L/h 至约 3000 L/h，优选为约 1500L/h 至约 2700 L/h，更优选为约 1800L/h 至约 2400 L/h，以氢氧化钙完全反应所生成的每千克碳酸钙计。

- 5 在本发明方法中，当反应混合物的 pH 值达到设定的值后，收集得到的悬浮液，通过后处理工序而得到碳酸钙晶体。所述的后处理工序包括通常的分离、过滤、干燥等步骤。其中过滤出碳酸钙晶体的滤液可以循环使用，用于配制 Ca(OH)₂ 悬浮液。

10 根据需要，如果在加入晶形控制剂和/或晶种时，它们可以在反应前加入釜 10 中与氢氧化钙悬浮液混合，或者也可以在反应过程中根据需要添加入反应体系中。

15 在反应过程中，根据所需碳酸钙晶形和/或粒度的需要，能够任选地加入晶形控制剂。例如，但不限于只包括下述情况，对于制备纺锤形或花瓣形碳酸钙的方法，可以不加入晶形控制剂；对于制备纤维状碳酸钙的方法，根据需要，能够加入磷酸或磷酸盐类物质；对于制备球形碳酸钙的方法，根据
20 需要，能够加入氨水或铵类物质作为晶形控制剂，通常加入的是氨水和/或双氧水或者氢氧化铵；对于制备片状碳酸钙而言，根据需要，能够加入硼酸或硼酸盐类物质和/或双氧水，优选碱金属硼酸盐；对于制备针状碳酸钙，根据需要，能够加入碱土金属卤化物和/或碱土金属氢氧化物，优选氯化镁和/或
25 氯化钙，更优选氯化镁，其中还任选地碱金属氢氧化物和/或双氧水，如氢氧化钠和/或双氧水；在反应中，根据需要也可以加入上述晶形控制剂的混合物。晶形控制剂的量是本领域普通技术人员能够确定的，通常在相对于所得到的碳酸钙的摩尔比约 0 至约 1，优选为 0 至约 0.5，更优选约 0.01 至约 0.2 的范围内。

25 在反应过程中，根据所需碳酸钙晶形、形态和/或粒度的需要，能够选择反应温度，通常在 0℃ 至约 90℃ 的温度下进行反应，优选约 5℃ 至约 85℃。为了得到所需的形态，例如纺锤形或花瓣形，通常选择温度在约 40℃ 至约 85℃，优选约 50℃ 至约 85℃ 的范围内进行；为了得到纤维状、片状、球性或针状碳酸钙，通常在希望在低于约 70℃ 的温度下进行反应，通常为约 10
30 °C 至约 60℃，优选约 15℃ 至约 55℃ 或者 25℃ 至约 55℃，更优选约 15℃ 至约 50℃ 室温下进行反应。通常，根据所希望得到碳酸钙的形态的需要，可以

在反应过程中调节反应温度。

根据本发明的方法，由于碳化反应是在旋转床超重力场条件下进行，因此强化了碳化过程的微观混合和微观传质过程，反应迅速。根据本发明的方法，还可以得到具有包括晶须状、纺锤形、花瓣形、纤维形、球形、片状、
5 针状等优于现有技术产品的形态的碳酸钙。而且，根据本发明的方法，能够例如通过保持或调节反应中旋转床的转速、反应温度，而控制所得产品的平均粒度，例如得到具有均匀(粒度分布窄)和可变粒径的碳酸钙晶体。

实施例

10 以下是本发明制备具有各种形态的碳酸钙的非限定性实例。这些实施例进一步描述和说明了本发明范围内的实施方案。给出的实施例仅用于说明的目的，对本发明不构成任何限定，在不背离本发明精神和范围的条件可对其进行各种改变，均是本领域普通技术人员所认可的。除非特别指出，实施例中所列的所有浓度均为重量百分比。反应过程通过
15 pH 值来判断，优选当反应体系的 pH 在 6.5-8 的范围内，停止通入 CO₂ 气体，反应结束。

实施例 1

按计量，称取 5kg CaO 于搅拌釜中，按重量比 1:10 的灰水比在生石灰
20 中加入的温度为 95°C 以上的水，搅拌均匀，冷却，再用标准检验筛过滤除渣，得到 Ca(OH)₂ 原料液，用水将原料液粗配成含 Ca²⁺ 为 0.8mol/L 的 Ca(OH)₂ 悬浊液。采用 EDTA 络合滴定法确定 Ca(OH)₂ 悬浊液中 Ca²⁺ 的准确浓度。采用本发明的工艺流程(如图 1)，将制得的 Ca(OH)₂ 悬浊液 3.5 L 加入搅拌釜 10
经由泵 1 送出、液体流量计 3 计量后，以 0.3m³/h 的流量经分布器 7，进入
25 多孔填料层 8，而工业纯 CO₂ 气经减压、气体流量计 11 计量后，以 0.3m³/h 的流量进入反应器，在多孔填料层 8 中和上述含有 Ca²⁺ 浓度为 0.8mol/L 的 Ca(OH)₂ 悬浊液进行碳化反应，从开启气量起开始计时，其反应式为：



其中旋转床转子的转速为 1440rpm，碳化反应温度为 70°C。反应后的含
30 液固相的反应混合物由超重力反应器排料口 9 汇集进入搅拌釜 10，再循环，直至悬浊液的 pH 值在约 7-8 之间时，反应结束。所获得的碳酸钙产品经 TEM

分析(如图 2(a)所示), 平均长径为 $1.5\mu\text{m}$, 短径为 $0.5\mu\text{m}$ 。粉体用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析晶体物相($\text{CuK}\alpha$, 透射速度 $4^\circ/\text{min}$)。其 XRD 透射图见图 3。经分析, 其晶型为方解石型。

5 实施例 2

除下述变化外, 其余同实施例 1。

碳化反应温度控制在约 $50\text{--}60^\circ\text{C}$ 的范围内进行反应, 所得产品的分散性较实施例 1 为好, 形貌更偏向于纺锤形。其它产品特征同实施例 1。

10 实施例 3

除下述变化外, 其余同实施例 1。

气体流量为 $0.5\text{m}^3/\text{h}$, 则整个碳化反应时间缩短, 粒子粒径中长径为 $1\mu\text{m}$, 短径为 $0.3\mu\text{m}$, 形貌仍然是纺锤形。

15 实施例 4

除下述变化外, 其余同实施例 1。

碳化反应温度为 15°C , 旋转床转速为 2100rpm , 在碳化反应计时 2min 后加入与碳酸钙摩尔之比为 0.08 的 Na_3PO_4 , 当反应混合物的 pH 值指示为 7.5 时, 停止反应。所获得的碳酸钙产品经 TEM 分析(如图 2(b)所示), 确
20 认得到的碳酸钙粉体的形态为纤维形, 纤维长度为 $300\text{--}700\text{nm}$, 宽度为 $30\text{--}70\text{nm}$ 。而产品其它特征同实施例 1。

实施例 5

除下述变化外, 其余同实施例 1。

25 碳化反应温度为 30°C , 旋转床转速为 2100rpm , 碳化反应 2min 后加入与碳酸钙与碳酸钙摩尔之比为 0.08 的 Na_3PO_4 , 当反应混合物的 pH 值指示为 7 时, 停止反应。经分析, 得到的碳酸钙粉体的形貌为纤维形, 纤维长度为 $500\text{--}900\text{nm}$, 短径为 $60\text{--}100\text{nm}$ 。而产品其它特征同实施例 1。

30 实施例 6

除下述变化外, 其余同实施例 1。

碳化反应温度为 15°C, 旋转床转速为 2100rpm, 将与氢氧化钙摩尔之比为约 0.01 - 0.1 的采用上述实施例 4 获得的纤维状碳酸钙作为晶种在碳化反应前加入搅拌釜 10 中, 碳化反应 2min 后加入与氢氧化钙摩尔之比为约 0.01 - 0.1 的 Na_3PO_4 于搅拌釜 10 中, 当反应混合物的 pH 值指示为 7.5 时, 停止
5 碳化。则得到的碳酸钙粉体的形貌为纤维形, 纤维长度为 300~1000nm, 短径为 30~100nm。而产品其它特征同实施例 1。

实施例 7

除下述变化外, 其余同实施例 1。

10 碳化反应温度为 15°C, 旋转床转速为 1440rpm, 在碳化反应计时 2min 后加入与碳酸钙摩尔之比为 0.08 的 Na_3PO_4 , 当反应混合物的 pH 值指示为 7.5 时, 停止碳化。则得到的碳酸钙粉体的形貌为纤维形, 纤维长度为 500~900nm, 短径为 30~70nm。而产品其它特征同实施例 1。

15 实施例 8

除下述变化外, 其余同实施例 1。

调节碳化反应温度为 30°C, 旋转床转速为 1440rpm, 将 3.5 l 的 0.8mol/l 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与相对于氢氧化钙的摩尔比为 0.05 的氨水(NH_4OH)混合加入搅拌釜 10, 当反应混合物的 pH 值指示为 8.5 时, 停止碳化反应。所获得的碳酸
20 钙产品经 TEM 分析 (如图 2(c)所示), 则得到的碳酸钙粉体的形貌为球形, 平均粒度(粒径)为 150nm 左右。XRD 显示其晶型为方解石、文石、球霰石的混晶。

实施例 9

25 除下述变化外, 其余同实施例 8。

碳化反应温度改为 40 °C, 加入相对于氢氧化钙的摩尔比为 0.01~0.2 的双氧水, 则得到的碳酸钙粉体的形貌为球形, 平均粒度为 200nm 左右。XRD 显示其晶型为方解石、文石、球霰石的混晶。

30 实施例 10

除下述变化外, 其余同实施例 1。

碳化反应温度为 15°C, 旋转床转速为 2100rpm, 将 3.5l 的 0.8mol/l 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与相对于氢氧化钙的摩尔比为 0.03 的十水合四硼酸钠混合加入搅拌釜 10, 所获得的碳酸钙产品经 TEM 分析 (如图 2(d)所示), 则得到的碳酸钙粉体的形貌为片状, 片状碳酸钙的宽度为约 50nm, 厚度为约 5~10nm。XRD 显示其晶型为方解石、文石的混晶。

实施例 11

除下述变化外, 其余同实施例 10。

碳化反应温度为 20°C, 则片状碳酸钙的宽度为约 70nm, 厚度为 10~15nm。而产品其它特征同实施例 1。XRD 显示其晶型为方解石、文石的混晶。

实施例 12

除下述变化外, 其余同实施例 1。

碳化反应温度为 15°C, 旋转床转速为 2100rpm, 将 3.5l 的 0.8mol/l 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与相对于氢氧化钙的摩尔比分别为 0.03 的 NaOH、0.03 的 MgCl_2 混合加入搅拌釜 10, 所获得的碳酸钙产品经 TEM 分析 (如图 2(e)所示), 则得到的碳酸钙粉体的形貌为针状, 针状碳酸钙的长度为约 800nm 左右, 宽度为 30nm 左右。XRD 显示其晶型为方解石、文石的混晶。

实施例 13

除下述变化外, 其余同实施例 12。

碳化反应温度为 40 °C, 旋转床转速为 1440rpm, 则得到的碳酸钙粉体的形貌为针状, 针状碳酸钙的长度为约 1000nm 左右, 宽度为约 90nm 左右。XRD 显示其晶型为方解石、文石的混晶。

实施例 14

除下述变化外, 其余同实施例 12。

碳化反应温度为 20 °C, 旋转床转速为 1440rpm, 相对于氢氧化钙的摩尔比分别为 0.03 的 NaOH、0.01 的 MgCl_2 、0.01~0.2 的双氧水在碳化反应 2min 后加入搅拌釜 10, 则得到的碳酸钙粉体的形貌为针状, 针状碳酸钙的长度为

约 1000nm 左右, 短径为约 50nm 左右。XRD 显示其晶型为方解石、文石的混晶。

实施例 15

5 除下述变化外, 其余同实施例 12。

碳化反应温度为 40 °C, 旋转床转速为 1440rpm, 将与氢氧化钙摩尔之比为约 0.01 - 0.2 的采用上述实施例 13 获得的针状碳酸钙作为晶种在碳化反应前加入搅拌釜 10 中, 相对于氢氧化钙的摩尔比分别为 0.01~0.2 的 NaOH、0.01~0.2 的 $MgCl_2$ 在碳化反应 2min 后加入搅拌釜 10, 则得到的碳酸钙粉体的形貌为针状, 针状碳酸钙的长度为约 1000nm 左右, 短径为约 50nm 左右。XRD 显示其晶型为方解石、文石的混晶。

以下所列举的是晶须状碳酸钙的实施例。

实施例 16

15 将 4.0kg 工业级生石灰, 按灰水比 1: 10 量取 40L 80°C 的水消化。经过滤、除渣得到 $Ca(OH)_2$ 悬浊液, 调整其浓度约为 11.5% (质量百分比)。量取 2.3L 悬浊液加入混合釜, 补以 0.8L 水, 开启料泵及旋转填充床, 旋转填充床转速为 600 r/min。调节循环水温度, 使之为 50°C。按 $Ca(OH)_2$ 完全反应生成 $CaCO_3$ 质量的 1.5% 称取 $MgCl_2$, 以 0.8L 的水溶解所称取的添加剂, 加入到混合釜中。待料温达到 49.2°C, 开启气体流量计, 开始反应。控制气量为 240 L/h, 液量为 1500 L/h, 记录 pH 随反应时间的变化情况, 控制料温, 使之相对稳定在 49-52°C 之间。反应结束后取出 $CaCO_3$ 浆料, 取几滴滴于分散剂中, 用 KQ-100 型超声波清洗器进行超声分散, 制样, 用透射电镜(TEM) 观察其形貌。将得到的 $CaCO_3$ 浆料进行后处理, 制备干粉, 并用 X 射线衍射(XRD) 测定其晶型。经统计分析知, 得到平均直径介于 100 ~ 240 nm, 长径比介于 10-15 的晶须状碳酸钙。

实施例 17

30 采用实施例 1 中消化好并已经浓度调整的 $Ca(OH)_2$ 悬浊液, 量取 2.4L 悬浊液加入混合釜, 补以 0.5L 水, 开启料泵及旋转填充床, 旋转床转速为 1000 r/min, 调节循环水温度至 70°C。按 $Ca(OH)_2$ 完全反应生成 $CaCO_3$ 质量

的 10.0%称取 MgCl_2 ，以 1.0L 的水溶解所称取的添加剂，加入到混合釜中。待料温达到 69.5°C ，开启气体流量计，开始反应。控制气量为 600 L/h，液量为 2400 L/h，记录 pH 随反应时间的变化情况，监控料温，使之相对稳定在 $69\sim 71^\circ\text{C}$ 之间。反应结束后取出 CaCO_3 浆料，取出几滴进行超声分散，

- 5 制取电镜样品，用 TEM 观察其形貌。制备干粉后，用 XRD 测定晶型。最后，经统计分析知，得到平均直径介于 $75\sim 200\text{ nm}$ ，长径比介于 $10\sim 25$ 的晶须状碳酸钙。

实施例 18

- 10 采用实施例 1 中已经调整浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液，据此量取 2.6L 浆料加入混合釜，补以 0.7L 水，开启料泵及旋转填充床，旋转床转速为 950 r/min，调节循环水温度至 60°C 。按 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全反应生成 CaCO_3 质量的 5.0%称取 MgCl_2 ，以 0.6L 的水溶解所称取的添加剂，加入到混合釜中。待料温达到 59.1°C ，开启气体流量计，开始反应。控制气量为 300 L/h，液量为 2100 L/h。记
- 15 录 pH 随反应时间的变化情况，控制料温，使之相对稳定在 $59\sim 61^\circ\text{C}$ 之间。反应结束后取出 CaCO_3 浆料，取出几滴进行超声分散，制取电镜样品，用 TEM 观察其形貌。 CaCO_3 浆料经后处理制得干粉，用 XRD 测定晶型。经统计分析知，得到平均直径介于 $50\sim 200\text{ nm}$ ，长径比介于 $12\sim 23$ 的晶须状碳酸钙。

20

实施例 19

- 仍然采用实施例 1 中已经调整好浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液，量取 2.4L 加入混合釜，补以 0.9L 水，开启料泵及旋转填充床，旋转床转速为 1350 r/min，调节循环水温度至 40°C 。按 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全反应生成 CaCO_3 质量的 3.0%称取
- 25 H_3PO_4 ，以 0.6L 的水溶解所称取的添加剂，加入到混合釜中。待料温达到 38.5°C ，开启气体流量计，开始反应。控制气量为 900 L/h，液量为 3000 L/h，记录 pH 随反应时间的变化情况，控制料温，使之相对稳定在 $38\sim 41^\circ\text{C}$ 之间。反应结束后取出 CaCO_3 浆料，取出几滴进行超声分散，制取电镜样品，用 TEM 观察其形貌。制备干粉，用 XRD 测定晶型。经统计分析知，制得平均
- 30 直径介于 $100\sim 250\text{ nm}$ ，长径比介于 $16\sim 22$ 的晶须状碳酸钙。

实施例 20

采用实施例 1 中调整好浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液, 量取 2.5L 加入混合釜, 补以 0.2L 水, 开启料泵及旋转填充床, 旋转床转速为 600 r/min, 调节循环水温度使之成为 50°C 。按 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全反应生成 CaCO_3 质量的 30.0% 称取 5 H_3PO_4 以 1.2L 的水溶解所称取的添加剂, 加入到混合釜中。待料温达到 49.2°C , 开启气体流量计, 开始反应。控制气量为 600 L/h, 液量为 2400 L/h, 记录 pH 随反应时间的变化情况, 并适时监控料温, 使之相对稳定在 $48 \sim 51^\circ\text{C}$ 之间。反应结束后, 取出 CaCO_3 浆料。取几滴滴于分散剂中, 用 KQ-100 型超声波清洗器进行超声分散, 制样, 用 TEM 观察其形貌。制备干粉后, 10 用 XRD 测定其晶型。经统计分析知, 得到平均直径介于 $80 \sim 240 \text{ nm}$, 长径比介于 $10 \sim 20$ 的晶须状碳酸钙。

实施例 21

量取实施例 1 中调整好浓度的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浊液 2.5L 加入混合釜, 补以 15 0.5L 水, 开启料泵及旋转填充床, 旋转床转速为 1200 r/min, 调节循环水温度使之成为 80°C 。按 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全反应生成 CaCO_3 质量的 10.0% 称取 H_3PO_4 以 0.9L 的水溶解所称取的添加剂, 加入到混合釜中。待料温达到 78.6°C , 开启气体流量计, 开始反应。控制气量为 600 L/h, 液量为 1500 L/h。记录 pH 随反应时间的变化情况, 控制料温, 使之相对稳定在 $79 \sim 81^\circ\text{C}$ 之间。反 20 应结束后, 取出 CaCO_3 浆料。取几滴滴于分散剂中, 用 KQ-100 型超声波清洗器进行超声分散, 制样, 用 TEM 观察其形貌。制备干粉后用 XRD 测定其晶型。经统计分析知, 得到平均直径介于 $90 \sim 250 \text{ nm}$, 长径比介于 $12 \sim 25$ 的晶须状碳酸钙。

25 参考图 4 和图 5 所示, 根据本发明的方法, 制备出了直径为 $80 \sim 250 \text{ nm}$ 、长径比为 $10 \sim 25$ 的晶须状碳酸钙。

例如参考图 6 和 7, 可以看出, 采用本发明的方法制备出了直径及长径比分布较窄的晶须状碳酸钙。在所有粒子中, 有 90% 短轴平均直径介于 $80 \sim 250 \text{ nm}$ 之间, 97.5% 长径比介于 $10 \sim 25$ 之间。从而, 很清楚: 根据本发明 30 的超重力反应结晶法能够制得平均粒径小、分布均匀、分布窄的碳酸钙。

根据本发明的方法，由于采用了旋转床超重力反应器，强化了反应物，例如气、液相之间的传质和微观混合，使得本发明的制备晶须状碳酸钙的方法的反应时间明显低于常规制备形态碳酸钙的方法。而且，根据本发明的方法，制备形态碳酸钙的平均粒径明显低于现有技术中已知的形态碳酸钙。

- 5 进一步地，由于超重力技术具有能够极大地强化传质过程，快速而均匀的微观混合，极大地缩小设备的尺寸与重量，物料在设备内的停留时间极短等突出优点，采用该技术制备碳酸钙更易于实现工业化。

权利要求

1. 一种碳酸钙的制备方法, 所述方法包括在超重力条件下, 优选在旋转填充床超重力反应器中, 将氢氧化钙与二氧化碳进行碳化反应, 其中该反应
5 应任选地在晶形控制剂和/或晶种的存在下进行。

2. 根据权利要求1的方法, 其中碳酸钙的形态包括晶须状、纺锤形、花瓣形、球形、针状、纤维状、片状。

3. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中旋转床的转速为约 50rpm 至约 5000rpm, 优选转速为约 100rpm 以上, 更优选为约 300rpm 以上, 还更
10 优选为约 500rpm 以上, 并且通常低于约 3000rpm 的转速。

4. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中反应温度为 0℃ 至约 85℃。

5. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中氢氧化钙为含水悬浮液的形式, 优选其浓度范围为约 0.01mol/L-2mol/L。

6. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中含二氧化碳的气体中二氧化碳
15 的含量为高于约 10%(体积)。

7. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中晶形控制剂包括磷酸及其盐类、硼酸及其盐类、氢氧化物、氯化物、氨水、双氧水或者它们的混合物。

8. 根据权利要求7的方法, 其中晶形控制剂包括碱金属、碱土金属或铵的磷酸盐、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐、硼酸盐、硼酸一氢盐、硼酸二氢盐、
20 正硼酸盐、偏硼酸盐、硝酸盐、氢氧化物、氯化物, 氨水, 硼酸、磷酸、双氧水或者它们的混合物。

9. 根据前述权利要求8的方法, 其中晶形控制剂包括 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 K_3PO_4 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、
25 硼酸钠、偏硼酸钠、硼酸、磷酸、氢氧化钠、氯化镁、氯化钙、氨水、双氧水或者它们的混合物。

10. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中碳化反应前将具有所需形态的碳酸钙作为晶种加入氢氧化钙悬浮液中。

11. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中晶形控制剂能够在碳化反应前加入氢氧化钙悬浮液中或碳化反应过程中加入反应混合物中。

12. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中各种晶形控制剂和/或晶种的加入量为占氢氧化钙摩尔含量的 0.05%-40%。
30

13. 由上述方法权利要求中任一项制得的碳酸钙。

14. 根据权利要求 13 的碳酸钙, 其中所述碳酸钙的形态包括晶须状、纺锤形、花瓣形、球形、针状、纤维状、片状。

15. 根据权利要求 13 或 14 的碳酸钙, 其中所述碳酸钙的平均粒径在约 10nm-2.5 μ m 范围内, 优选在约 30 nm-1 μ m 范围内。

5 16. 根据本发明的方法所制得的碳酸钙的用途, 作为添加剂可用于包含橡胶、塑料、造纸、涂料、建材、油墨、油漆、食品、医药、日用化工、纺织、饲料的应用中。

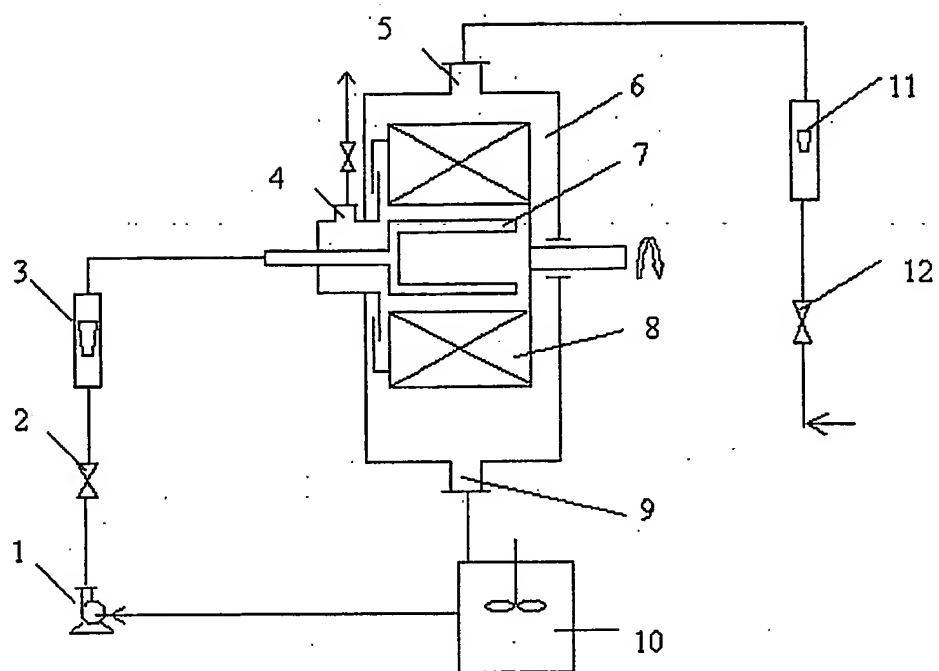


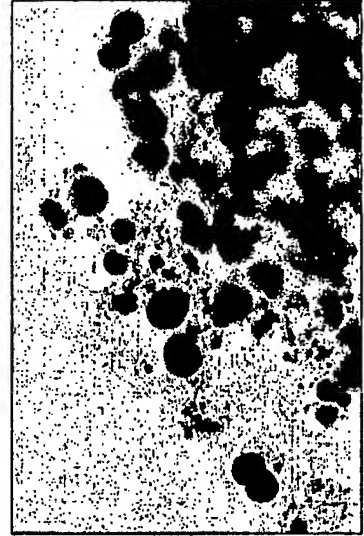
Fig. 1



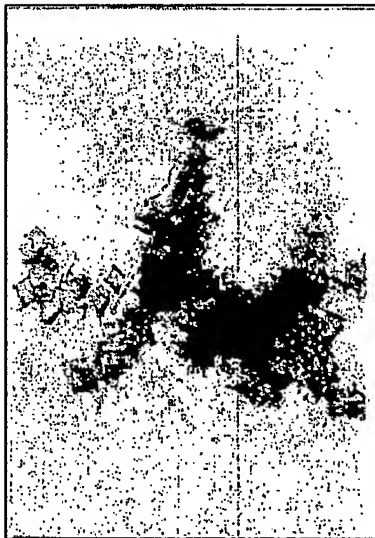
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 2

3/5

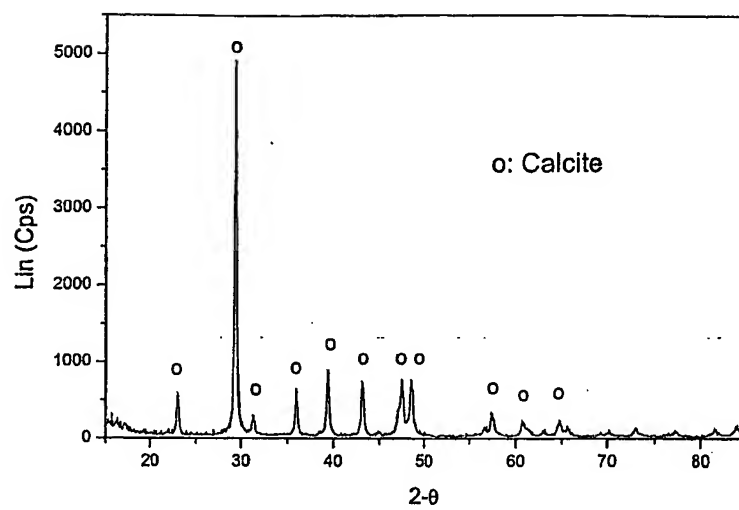


Fig. 3

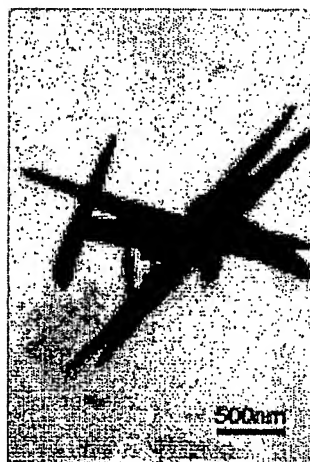


Fig. 4

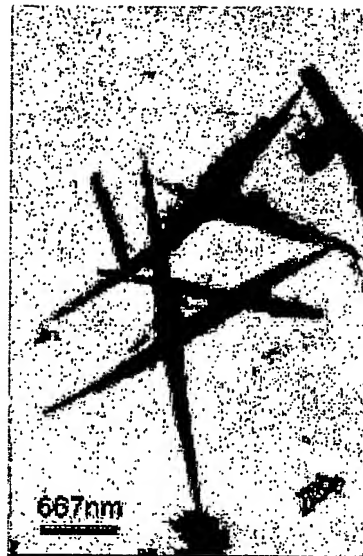


Fig. 5

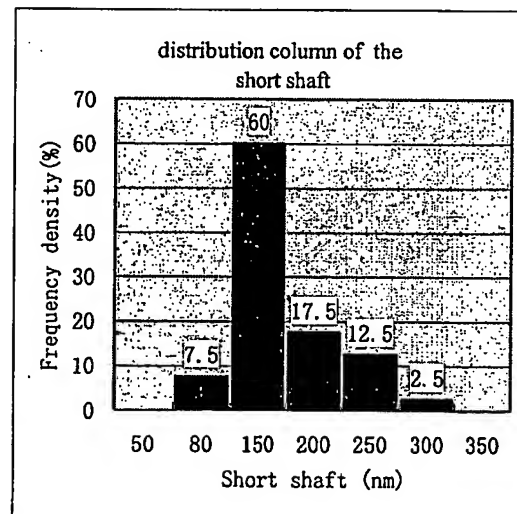


Fig. 6

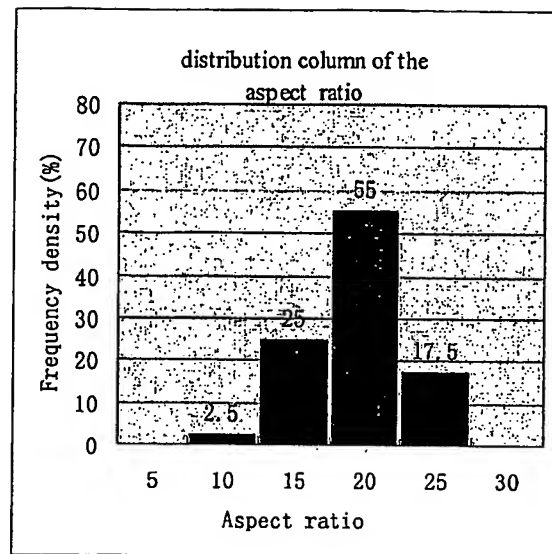


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN02/00949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ C01F11 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1305956A, (BEIJING CHEM ENG COLLEGE), 01.Aug.2001, claims1-7 and page1	1-7,10-16
Y		7-12
X	CN1116185A, (BEIJING CHEM ENG COLLEGE), 07.Feb.1996, claims1- 4 and page1	1-7,10-16
Y		7-12
Y	CN1193602A, (BEIJING CHEM ENG COLLEGE), 23.Sept.1998, claims1	7-12
Y	CN1080909A, (BEIJING CHEM ENG COLLEGE), 19.Jan.1994, claims1 and 2	7-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14.March.2003

Date of mailing of the international search report

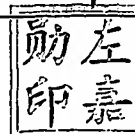
27 MAR 2003 (27.03.03)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

ZUOJIA XUN

Telephone No. 86-10-62093109



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN02/00949

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1305956A	01.Aug.2001	none	
CN1116185A	07.Feb.1996	none	
CN1193602A	23.Sept.1998	none	
CN1080909A	19.Jan.2001	none	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN02/00949

A. 主题的分类

C01F11/18

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC⁷ C01F11 B01J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	CN1305956A, (北京化工大学), 01.8月2001, 参见权利要求1-7和说明书第1页	1-7, 10-16
Y		7-12
X	CN1116185A, (北京化工大学), 07.2月1996, 参见权利要求1-4和说明书第1页	1-7, 10-16
Y		7-12
Y	CN1193602A, (北京化工大学), 23.9月1998, 参见权利要求1	7-12
Y	CN1080909A, (北京化工大学), 19.1月1994, 参见权利要求1和2	7-12

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

"A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

"L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

"X" 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

"&" 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

14.3月2003

国际检索报告邮寄日期

27.3月2003 (27.03.03)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路6号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

左嘉勋

电话号码: 86-10-62093109



国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN02/00949

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
CN1305956A	01.8 月 2001	无	
CN1116185A	07.2 月 1996	无	
CN1193602A	23.9 月 1998	无	
CN1080909A	19.1 月 1994	无	